

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

05.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 5日

REC'D 24 SEP 2004

出願番号
Application Number: 特願2003-286827

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP2003-286827]

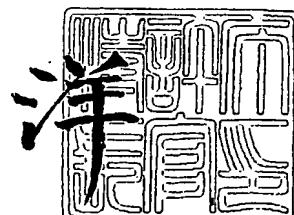
出願人
Applicant(s): ロレアル

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 9日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 JP4091L0R
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 A61K 7/00
C03C 4/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 K S P R & D - B
1113 日本ロレアル株式会社 研究開発センター内
【氏名】 クリストフ・デュムッソ
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 K S P R & D - B
1113 日本ロレアル株式会社 研究開発センター内
【氏名】 後藤 達也
【特許出願人】
【識別番号】 391023932
【氏名又は名称】 ロレアル
【代理人】
【識別番号】 100109726
【弁理士】
【氏名又は名称】 園田 吉隆
【選任した代理人】
【識別番号】 100101199
【弁理士】
【氏名又は名称】 小林 義教
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 058621
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

生理学的に許容可能な媒体中に、

- a) 少なくとも2のアスペクト比を有するシリカベースの多孔質粒子、及び
- b) 前記多孔質粒子に内包された光学的活性物質を含有することを特徴とする化粧品組成物。

【請求項2】

前記アスペクト比が少なくとも5であることを特徴とする、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記多孔質粒子が、板状又は針状の形状であることを特徴とする、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

光学的活性物質が、紫外線遮蔽物質、蛍光物質、フォトクロミック物質から選択されることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

紫外線遮蔽物質が、酸化チタン、酸化亜鉛、及び酸化セリウムを含む金属酸化物粒子、ケイヒ酸誘導体、サリチル酸誘導体、パラアミノ安息香酸誘導体、ショウノウ誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、ジフェニルアクリレート誘導体、及び銀ナノ粒子を含む金属ナノ粒子から選択されることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

蛍光物質が、スチルベン及び4,4'-ジアミノスチルベンの誘導体、ベンゼン及びビフェニルの誘導体、ピラジンの誘導体、ビス(ベンズオキサゾル-2-イル)の誘導体、クマリン、カルボスチリルス、ナフタルイミド、s-トリアジン及びピリドトリアゾールから選択されることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項7】

フォトクロミック物質が、スピロオキサジン及びその誘導体、ナフトピラン及びその誘導体、スピロピラン、ニトロベンジルピリジン、及び、銀ナノ粒子と酸化チタンナノ粒子との混合物から選択されることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項8】

シリカベースの多孔質粒子が、1～100μmの平均粒径を持つことを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項9】

シリカベースの多孔質粒子が、100nm～5μmの平均厚みを持つことを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項10】

シリカベースの多孔質粒子が、50～500ml/100gの吸油性を持つことを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

球状粉末を更に含有することを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】

球状粉末が、シリカ、シリカベースの複合酸化物、酸化アルミ、酸化チタン、酸化亜鉛、シリコーン樹脂、アクリレートベースのポリマー、ポリウレタンベースのポリマー、ナイロン-12、ポリエチレン、ポリスチレンからなる多孔質又は非多孔質の球状粉末から選択されることを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】

スキンケア製品又はメークアップ製品の形態である、請求項1から12のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項14】

光学的活性物質を内包し、少なくとも2のアスペクト比を有するシリカベースの多孔質粒子からなることを特徴とする化粧品用添加剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学的活性物質を内包した多孔質粒子を含有する化粧品組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外線吸収剤等の光学的活性物質を内包したシリカベースの多孔質粒子を含有する化粧品組成物に関する。この化粧品組成物は、ヒトの皮膚に優れた光学的効果を付与し、好ましい触感を持ち、なおかつ安全である。

【背景技術】

【0002】

スキンケア及びメークアップ用の化粧品組成物には、適用した皮膚に光学的効果をもたらすために、様々なタイプの分子又は粒子からなる光学的物質が添加される。光学的効果とは、例えば、可視光拡散、紫外線吸収、蛍光発光又はフォトクロミズムを含む。例えば、強い拡散反射性及び光透過性を持つ粒子を配合することにより、仕上がりのマット（つや消し）感を向上させ、シワ、皮膚上の小さな変形を目立たなくすることができます。紫外線遮蔽効果を持つ成分は、皮膚を老化及び劣化から保護する。また、蛍光発光及びフォトクロミック効果を持つ分子又は粒子は、所定の光条件下で皮膚に輝きを与え、外観を向上させる。

しかしながら、これらの従来の光学的物質の化粧品組成物における使用には幾つかの問題があった。例えば、汗や皮脂と接触することにより付着性が経時に劣化することがあり、あるいは、それらの物質自体が、皮膚への付着性が不十分であったり、皮膚への適用時の感触が悪かったり、又は皮膚への安全性の問題を有していることもあった。

【0003】

これらの問題に対する解決策の一つとして、これらの光学的物質を金属酸化物又はポリマー等の球状ビーズ内にカプセル化し、安全性及び感触の問題を解消することが提案された。例えば、特許文献1には、無機又は有機の着色顔料を内包したシリカ球状微粒子が記載されている。しかしながら、これらの球状ビーズは、化粧品組成物に配合した場合に皮膚への付着性に劣るものであった。また、球状粒子は、パウダーファンデーションと実際にクラックが発生したり、機械的強度を低下させるといった傾向があり、その用途が限られるという欠点もあった。

【0004】

また、特許文献2及び3には、薄片状金属酸化物又はフレーク状ガラスの内部に、酸化チタン等の金属酸化物微粒子を分散含有させることができが開示されている。これらの薄片状粒子を含有する化粧品組成物は、皮膚への付着性や伸びといった点で改善されるが、薄片状金属酸化物（特許文献2）の場合は、内包された金属酸化物微粒子の光学的特性が発揮され難く、フレーク状ガラス（特許文献3）の場合でも、酸化チタン微粒子による紫外線遮蔽効果が十分でない場合があった。

【0005】

【特許文献1】特開平6-47273号公報

【特許文献2】特許第2591946号公報

【特許文献3】特許第2861806号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、内包された光学的活性物質の効果を十分に発揮できるとともに、当該光学的効果を基体に良好に付与し、好ましい感触及び安全性を持ち、なおかつ優れた化粧品特性を有する添加剤が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、少なくとも1種の光学的活性物質を、少なくとも2のアスペクト比を有するシリカベースの多孔質粒子に担持させることにより、上記の課題の一部又は全部が解

決されることを見出した。

「光学的活性」とは、その物質が少なくとも紫外線吸収性であることを意味する。当該物質は、例えば、可視光拡散性、蛍光発光性及び／又はフォトクロミック性といった更なる光学的特性を有してもよい。

即ち、本発明は、生理学的に許容可能な媒体中に、少なくとも2のアスペクト比を有するシリカベースの多孔質粒子、及び、前記多孔質粒子に内包された光学的活性物質を含有することを特徴とする化粧品組成物を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明では、シリカベースの多孔質粒子に紫外線吸収物質等の光学的活性物質を内包させるため、当該活性成分が皮膚等に直接接触することがなく安全である。また、板状又は針状であるので、皮膚等への付着性及び拡がり易さが良好である。粒子を構成する材料としてシリカをベースとすることにより、適用後の化粧品組成物が極めて良好な透明性及び自然な外観を有する化粧膜を形成する。シリカベースの粒子が多孔質であるため、汗及び皮脂を効率的に吸収することができ、化粧持ちを良くするとともに、孔による光散乱が光学的特性を更に向上させる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で使用するシリカベースの多孔質粒子は、紫外線吸収物質等の光学的活性物質を内包し、板状、針状の外形を有する、シリカを主要成分とする多孔質粒子である。シリカベースの多孔質粒子のアスペクト比（縦横比率）は少なくとも2以上、好ましくは少なくとも5以上とする。アスペクト比が2未満であると、化粧品組成物とした場合の付着性や拡がり易さといった特性が十分ではなくなる場合がある。アスペクト比の上限については特に限定されず、粒子の強度等を考慮して適宜決定される。

シリカベースの多孔質粒子の平均粒径は、1～100μm、好ましくは2～50μm、より好ましくは5～20μmである。粒径が100μmより大きくなると好ましい使用感を与える難くなり、1μm未満であると強度が不足する可能性がある。

シリカベースの多孔質粒子の平均厚みは100nm～5μm、好ましくは200nmから2μmである。厚みが5μmより大きいと使用感及び透明感の点で十分でなく、厚みが100nmより小さいと機械的強度が不十分となる傾向がある。

【0010】

シリカベースの多孔質粒子の平均孔径は、1～50nm、好ましくは2～20nmである。孔径が1nmより小さいと可視光の拡散が困難になり、汗や皮脂を殆ど吸収しない。孔径が50nmより大きいと、内部に取り込まれた光学的活性物質が、組成物中に存在する液体や汗及び皮脂等からの影響を受け易くなる。

【0011】

シリカベースの多孔質粒子は、好ましくは50～500ml/100g、より好ましくは70～200ml/100gの吸油性を持つ。これらの範囲の吸油性を持つシリカベースの多孔質粒子は、汗及び皮脂を有効に吸収し、なおかつ、化粧品組成物に含まれる溶剤等から内包された活性物質を保護するのに十分である。

【0012】

シリカベースの多孔質粒子に内包され得る光学的活性物質は、光によって物理的及び／又は化学的效果を生じる物質を意味し、例えば、紫外線遮蔽物質、蛍光物質、フォトクロミック物質を含み得る。

本発明における紫外線遮蔽物質は、紫外線を吸収するだけでなく、拡散又は散乱させる、あるいは反射する作用を持つ物質の両方を包含する。

【0013】

本発明で使用されるのは、紫外線遮蔽剤（又は紫外線吸収剤）として通常使用されている物質であれば特に限定されない。例えば、紫外線遮蔽効果を有する無機物質としては、銀などの金属ナノ粒子及び金属酸化物微粒子等を挙げることができる。これらの粒子の平

均粒径は、好ましくは1～300nm、より好ましくは5～50nmである。好ましい金属酸化物の具体例は、酸化チタン、酸化亜鉛、及び酸化セリウムを含む。紫外線遮蔽物質は有機分子であってもよい。例えば、ケイヒ酸誘導体、サリチル酸誘導体、及びパラアミノ安息香酸誘導体、ショウノウ誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体、及びジフェニルアクリレート誘導体を挙げることができる。

【0014】

蛍光物質としては、例えば、スチルベン及び4,4'-ジアミノスチルベンの誘導体、ベンゼン及びビフェニルの誘導体、ピラジンの誘導体、ビス(ベンズオキサゾル-2-イル)の誘導体、クマリン、カルボスチリル、ナフトルイミド、s-トリアジン及びピリドトリアゾールが挙げられる。

フォトクロミック物質としては、例えば、スピロオキサジン及びその誘導体、ナフトビラン及びその誘導体、スピロピラン及びニトロベンジルピリジンが挙げられる。また、約1～100nmの粒径を持つ金属ナノ粒子は、表面電子のプラズマ共鳴吸収を介して紫外線と相互作用し、金属ナノ粒子表面が還元されることにより変色が起こる。この現象もフォトクロミズムに包含される。好ましいのは銀ナノ粒子である。

【0015】

これの光学的活性物質は、1種類を単独で導入してもよく、あるいは2種類以上を組み合わせて導入してもよい。例えば、金属(例えば銀)ナノ粒子を、金属酸化物(例えば酸化チタン)ナノ粒子と組み合わせて使用した場合、フォトクロミック効果を奏することが最近報告されている(Nature Material, 2, 1, pp29-31, January 2003)。

また、光学的活性物質を固体粒子として配合するとき、表面を親水化して、後述のゾルーゲル法による製造時における粒子の分散性を向上させてもよい。

【0016】

シリカベースの多孔質粒子中の光学的活性物質の量は特に限定されず、意図する用途や使用する光学的活性物質の種類などに応じて適宜設定できる。一般的には約5～40重量%、好ましくは約10～35重量%の光学的活性物質を担持させたシリカベースの多孔質粒子が用いられる。

【0017】

上記のようなシリカベースの多孔質粒子は、例えば、シリコンアルコキシド溶液から出発するゾルーゲル法によって調製することができる。ゾルーゲル法は、それ自体公知の方法であり、例えば、「コロイド科学I基礎および応用」(日本化学会編、東京化学同人発行)、387～399頁に記載されている。簡単に述べると、テトラアルコキシラン等の金属アルコキシドのアルコール溶液を加水分解及び縮重合反応によってコロイド溶液(ゾル)とし、さらに反応を進行させることにより流動性を失った固体(ゲル)を形成させる工程を経て多孔質粒子が製造される。

【0018】

ゾルーゲル法による多孔質粒子の製造では、従来のガラスの製造方法におけるような高温(1000℃以上)をかける必要がないため、有機分子等の熱分解する物質を多孔質粒子内に導入することが可能である。よって、上記に列挙したものを含む広範な光学的活性物質を導入することができる。製造条件を適宜選択することにより、導入される物質の物理化学的特性を維持したまま内包させることができる。

【0019】

本発明においては、ゾルーゲル法における金属アルコキシド溶液に、目的とする光学的活性物質を添加することにより、当該物質を内包した多孔質粒子が得られる。必要に応じて、超音波分散などの公知の方法で活性物質を分散させてもよい。

任意に、得られた多孔質粒子を適宜粉碎し、サイズ分割する等の方法によって、本発明で使用されるシリカベースの多孔質粒子としてもよい。

【0020】

本発明においては、市販されているシリカベースの多孔質粒子をそのまま使用すること

もできる。例えば、日本板硝子からPTSG30Aフレークという名称で市販されているシリカベースの多孔質粒子は、その内部に28%の酸化チタンナノ粒子を含んでいる。その平均粒径は9.5μmであり、平均厚さは1.5μmであり、平均孔径は5nmであり、吸油性は140ml/100gである。

【0021】

本発明のシリカベースの多孔質粒子は、更に表面処理を施してもよい。表面処理は疎水化表面処理を含み、それは公知の方法に従って実施できる。例えば、シリコーンポリマー、脂肪酸の金属塩、及びアミノ酸又はフッ素化合物での表面処理を含む。

【0022】

このようにして得られたシリカベースの多孔質粒子は、通常の方法によって化粧品組成物に配合される。化粧品組成物中におけるシリカベースの多孔質粒子の配合量は、好みくは0.1～30重量%、より好みくは1～20重量%、更により好みくは2～15重量%である。しかしながら、これらの範囲に限定されるのではなく、皮膚への感触、透明性、UV遮蔽性及び皮膚欠陥部分の隠蔽効果等の意図する効果を考慮して適宜決定される。

「生理学的に許容可能な媒体」とは、化粧品に通常使用され、皮膚、頭皮及び粘膜等と融和性のある媒体を意味し、水性でも非水性でもよい。

【0023】

本発明の化粧品組成物においては、球状粉末を更に配合することにより、使用時の感触及び発揮される光学的特性を更に向上させるのが好み。配合する球状粉末は有機物質でも無機物質でもよい。好みく使用される球状粉末の例はシリカ、シリカベースの複合酸化物、酸化アルミ、酸化チタン、酸化亜鉛、シリコーン樹脂、アクリレートベースのポリマー、ポリウレタンベースのポリマー、ナイロン-12、ポリエチレン、及びポリスチレンの粉末を含む。特に好みく球状粉末は、多孔質微小球体である。多孔質及び非多孔質の球状粉末を組み合わせて使用してもよい。

【0024】

これらの球状粉末は、化粧品組成物中に、0.1～30重量%、好みくは1～10重量%の割合で配合できる。これら球状粉末の平均粒径は0.2～20μmとするのが好み。

【0025】

本発明の化粧品組成物には、上記のシリカベースの多孔質粒子及び球状粉末以外に、オイル、ワックス、界面活性剤、ポリマー類、防腐剤、顔料、染料、真珠光沢剤、フィラー、UV遮蔽剤、水、加湿剤、キレート剤、香料、ビタミン類及び活性剤などの、化粧品に通常使用される他の成分を配合してもよい。

【0026】

光学的活性物質を内包したシリカベースの多孔質粒子、そして任意に球状粉末を含有する本発明の化粧品組成物は、あらゆるタイプのスキンケア及びメイクアップ製品として使用できる。本発明の化粧品組成物は、化粧品に典型的な任意の形態、例えば、エマルション、ゲル、ステイック、圧縮又は非圧縮パウダーの形態を取ることができる。

【実施例】

【0027】

以下に述べる非限定的な実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。実施例における組成は全て重量%で記載する。

【0028】

(実施例1及び比較例1及び2)

以下の組成の油中水型クリームを調製した。

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
I相			
・セチルジメチコーンコポリオール／ ポリグリセリル-4-イソステアレート／ ヘキシルラウレート	9 5. 4 5. 7 3. 1 0. 9 9	9 5. 4 5. 7 3. 1 0. 9 9	9 5. 4 5. 7 3. 1 0. 9 9
・ジメチコーン			
・シクロメチコーン			
・イソドデカン			
・イソステアリルネオペンタノエート			
・ペントンゲル			
I I相			
・水	48. 6 6. 3 0. 9 適量	48. 6 6. 3 0. 9 適量	48. 6 6. 3 0. 9 適量
・ブチレングリコール			
・硫酸マグネシウム			
・防腐剤			
I I I相			
・PTSG 30A Flake	10	—	—
・TSG 30A Flake ¹	—	10	—
・Godball SQE 10C ²	—	—	10

¹ 28%の酸化チタンナノ粒子を含有する非多孔質のフレーク状ガラス（日本板硝子社製）

² 20%の酸化セリウムナノ粒子を含有するシリカ球体（鈴木油脂社製）
【0029】

I相及びI I相を別々に混合し、次いで、I相にI I相を添加し、通常のホモジナイザーを用いて攪拌した。次いで、I I I相を、I相及びI I相のエマルションに混合した。曇価(haze)及び全光線透過率のデータは、日本電色からのNDH2000透過率計を用いて測定した（JIS K 7136参照）。300nmの波長における透過性は、日本分光社製V-550分光光度計により測定した。全ての測定は、日本分光社から入手したSPF石英セル（厚さ20μm）を用い、37℃で10分間乾燥させた後のフィルムで実施した。

【0030】

【表2】

	全光線透過率(%)	曇価(%)	300nmでの透過率(%)
実施例1	100. 0	74	25. 0
比較例1	99. 2	60	46. 6
比較例2	97. 3	57	34. 7

表2から明らかなように、本発明の組成物（実施例1）は、非多孔質のフレーク状ガラス（比較例1）及び非多孔質シリカ球状粒子（比較例2）を用いた場合に比較して、紫外線遮蔽効果が格段に向上しており、なおかつ比較例1及び2と同等以上の良好な透明性を持つ。さらに、曇価が向上していることから、得られる化粧はマットな仕上がりとなる。

【0031】

(実施例2及び比較例3)

以下の組成のパウダーファンデーションを調製した。

【表3】

	実施例2	比較例3
・タルク	35.8	35.8
・セリサイト	29.8	29.8
・マイカ	4.2	4.2
・酸化チタン	4.6	4.6
・酸化鉄	1.87	1.87
・ステアリン酸亜鉛	0.85	0.85
・流動パラフィン	3.4	3.4
・フェニルトリメチコーン	4.25	4.25
・防腐剤	適量	適量
・Sunsphere H51 ³	5	5
・PTSG 30A Flake	10	—
・Godball SQE 10C	—	10

³ 多孔質シリカ球体（旭硝子社製）

【0032】

比較例3の組成物は、圧縮するのが極めて困難であり、圧縮用パンにおいてクラッキン及び機械的強度の劣化が生じた。それに対して実施例2の組成物は、良好に圧縮成型可能であり、適度な強度を有する製品となった。その製品は、非常に良好な皮膚への付着及び拡がり易さを示し、自然な仕上がりが長時間続き、皮膚の細い線及びシワが殆ど見えなくなつた。

【0033】

(実施例3)

以下の組成のリキッドファンデーションを調製した。

【表4】

	実施例3
I相	
・セチルジメチコーンコポリオール／ ポリグリセリル-4-イソステアレート／ ヘキシルラウレート	8
・ジメチコーン	4. 8
・シクロメチコーン	10
・イソドデカン	2. 8
・イソステアリルネオペンタノエート	0. 8
・ペントンゲル	8
・酸化チタン	5
・酸化鉄	1
I I相	
・水	43. 6
・ブチレングリコール	5. 6
・硫酸マグネシウム	0. 8
・防腐剤	適量
I I I相	
PTSG 30A Flake	5
Sunsphere H51	2
Plastic powder D400 ⁴	2

⁴ ポリウレタンベースの球体（東色ピグメント社製）
【0034】

I相及びI I相を別々に混合し、次いで、I相にI I相を添加し、通常のホモジナイザーを用いて攪拌した。次いで、I I I相を、I相及びI I相のエマルションに混合した。実施例3の組成物は、非常に良好な皮膚への付着性及び拡がり易さを示し、自然な仕上がりが長時間続き、皮膚の細い線及びシワが殆ど見えなくなった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 内包された光学的活性物質の効果を十分に發揮できるとともに、当該光学的効果を基体に良好に付与し、好ましい感触及び安全性を持ち、なおかつ優れた化粧品特性を有する光学的添加剤を提供する。

【解決手段】 生理学的に許容可能な媒体中に、a) 少なくとも2のアスペクト比を有するシリカベースの多孔質粒子、及び、b) 前記多孔質粒子に内包された光学的活性物質を含有することを特徴とする化粧品組成物を提供する。内包される光学的活性物質は、紫外線遮蔽物質、蛍光物質、フォトクロミック物質などから選択される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-286827
受付番号	50301297283
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 8月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月 5日

特願 2003-286827

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[391023932]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所
氏 名

1991年 2月13日

新規登録

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14
ロレアル